



Japanese Patent No.2594475 (corresponding to PCT/JP90/01502 (WO91/16805) published on October 31, 1991)

Japanese Patent No. 2594475 discloses a ceramic circuit board produced by a method for removing an undesired brazing filler metal by a chemical treatment after forming a metal circuit pattern by applying or arranging a brazing filler metal paste or foil containing an active metal component on a ceramic substrate, the brazing filler metal paste or foil being applied or arranged so as to cover at least the metal circuit pattern in a wider area than the metal circuit pattern. This method uses hydrofluoric acid alone or a mixed acid of hydrofluoric acid and at least one inorganic acid selected from the group consisting of nitric acid, sulfuric acid and hydrochloric acid, or uses a solution containing aqua regia, sodium hydroxide and/or potassium hydroxide, to treat and remove the brazing filler metal.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2594475号

(45) 発行日 平成9年(1997)3月26日

(24) 登録日 平成8年(1996)12月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/06			H 0 5 K 3/06	C
C 0 4 B 37/02			C 0 4 B 37/02	B

請求項の数20(全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平2-515449	(73) 特許権者	999999999 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(86) (22) 出願日	平成2年(1990)11月16日	(72) 発明者	伏井 康人 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内
(86) 国際出願番号	P C T / J P 9 0 / 0 1 5 0 2	(72) 発明者	中村 美幸 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内
(87) 国際公開番号	W O 9 1 / 1 6 8 0 5	(72) 発明者	中島 征彦 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内
(87) 国際公開日	平成3年(1991)10月31日	(74) 代理人	弁理士 山本 量三 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平2 - 97523	審査官	中澤 登
(32) 優先日	平2 (1990) 4 月16日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス回路基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミックス基板上に、活性金属成分を含むろう材ペースト又は箔を、少なくとも金属回路パターンを含みそれよりも広い面積にわたって塗布又は配置してから金属回路パターンを形成させた後、不要ろう材を薬液処理により除去して得られたものであることを特徴とするセラミックス回路基板。

【請求項2】活性金属成分を含むろう材ペースト又は箔の金属成分として、銅成分と活性金属成分としてのジルコニウム成分とを含有してなるものを用いたものであることを特徴とする請求項1記載のセラミックス回路基板。

【請求項3】活性金属成分を含むろう材ペースト又は箔の金属成分として、銅成分と活性金属成分としてのチタン成分及び／又はハフニウム成分とを含有してなるもの

を用いたものであることを特徴とする請求項1記載のセラミックス回路基板。

【請求項4】活性金属成分を含むろう材ペースト又は箔として、銀成分をさらに含有してなるものを用いたものであることを特徴とする請求項2記載のセラミックス回路基板。

【請求項5】活性金属成分を含むろう材ペースト又は箔として、銀成分をさらに含有してなるものを用いたものであることを特徴とする請求項3記載のセラミックス回路基板。

【請求項6】活性金属成分を含むろう材ペースト又は箔の金属成分として、ニッケル成分と、チタン成分、ジルコニウム成分及びハフニウム成分から選ばれた一種又は二種以上の活性金属成分とを含有してなるものを用いたものであることを特徴とする請求項1記載のセラミックス回路基板。

ス回路基板。

【請求項 7】活性金属成分を含むろう材ペーストの金属成分が、金属粉末、合金粉末及び／又は化合物の形態で供給されてなるろう材ペーストを用いたものであることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 8】活性金属成分を含むろう材ペーストとして、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化アルミニウム及び窒化ホウ素から選ばれた一種又は二種以上のセラミックス粉末をさらに含有してなるものを用いたものであることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 9】活性金属成分を含むろう材箔が、活性金属成分と活性金属成分以外の金属成分との合金箔であることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 10】活性金属成分を含むろう材箔が、活性金属箔と活性金属箔以外の金属箔との積層体であることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 11】活性金属成分を含むろう材ペースト又は箔を、セラミックス基板上に、金属回路パターンと同時に塗布したものであることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 12】金属回路パターンの材質が、銅、ニッケル、銅合金及びニッケル合金から選ばれた一種又は二種以上であることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 13】金属回路パターンを、ベタ金属板のエッチングにより形成させたものであることを特徴とする請求項 12 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 14】金属回路パターンを、ハーフエッチ金属板のエッチングにより形成させたものであることを特徴とする請求項 12 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 15】金属回路パターンを、プッシュバック金属板を用いて形成させたものであることを特徴とする請求項 12 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 16】セラミックス基板の材質が、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化アルミニウム及びムライトから選ばれた一種又は二種以上を主成分としたものであることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 17】不要ろう材を除去するための薬液として、フッ酸単独又は硝酸、硫酸及び塩酸から選ばれた少なくとも一種の無機酸とフッ酸との混酸を用いたものであることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 18】不要ろう材を除去するための薬液として、王水を用いたものであることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【請求項 19】不要ろう材を除去するための薬液として、水酸化ナトリウム溶液及び／又は水酸化カリウム溶液を用いたものであることを特徴とする請求項 1 記載の

セラミックス回路基板。

【請求項 20】不要ろう材の薬液処理と同時に及び／又は薬液処理後の洗浄工程において超音波を付与したものであることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス回路基板。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、セラミックス基板に金属回路を形成してなるセラミックス回路基板に関する。

10 背景技術

近年、ロボット・モーター等の産業機器の高性能化に伴い、大電力・高能率インバーターなど大電力モジュールの変遷が進んでおり、半導体素子から発生する熱も増加の一途をたどっている。この熱を効率よく放散するため、大電力モジュール基板では従来よりさまざまな方法がとられてきた。とくに最近、良好な熱伝導性を有するセラミックス基板の出現により、基板上に金属板を接合し回路を形成後、そのまま金属板上に半導体素子を搭載する構造も採用されつつある。

20 従来より、金属とセラミックスを接合する方法には様々なものがあるが、とくに回路基板の製造という点からは Mo-Mn 法、活性金属ろう付け法、硫化銅法、DBC 法、銅メタライズ法があげられる。これらの中で、大電力モジュール基板の製造では、現在、金属として銅を用い、セラミックスとの接合方法として活性金属ろう付け法又は DBC 法を用いることが主流となっており、さらに高熱伝導性を有する窒化アルミニウムをセラミックス基板として使用することが普及しつつある。

30 従来より、銅板と窒化アルミニウム基板を接合する方法としては、銅板と窒化アルミニウム基板との間に活性金属成分を含むろう材（以下、しばしば単に「ろう材」という）を介在させ、加熱処理して接合体とする活性金属ろう付け法（例えば特開昭 60-177634 号公報）や、銅板と表面を酸化処理してなる窒化アルミニウム基板とを銅の融点以下 Cu-O 系（または Cu-Cu₂O 系）の共晶温度以上で加熱接合する DBC 法（例えば特開昭 56-163093 号公報）などが知られている。活性金属ろう付け法は DBC 法に比べて、

40 （１）上記接合体を得るための処理温度が低いので、Al-N-Cu の熱膨張差によって生じる残留応力が小さい。

（２）銅板が延性金属であるので、ヒートショックやヒートサイクルに対して耐久性が大である。

などの利点を有する反面、DBC 法で採用されているような全面に金属板（例えば、銅板）を接合し、エッチングをして回路形成をすることが難しく生産性が悪いという問題点があった。その理由は、活性金属ろう付け法による銅板と窒化アルミニウム基板との接合機構とくろう材と窒化アルミニウム基板との結合形態に原因があった。すなわち、活性金属ろう付け法では、加熱処理時にろう材中のチタン（Ti）成分、ジルコニウム（Zr）成

分、ハフニウム (Hf) 成分等の活性金属成分が窒化アルミニウム基板側に偏析し基板と反応して活性金属の窒化物層を生成することにより結合をはたしていた。しかしながら、このようなろう材を窒化アルミニウム基板全面に塗布し銅板と接触させた後熱処理をして接合体を得、その後、エッチングにて銅回路を形成する方法では、通常の塩化第2鉄溶液や塩化第2銅溶液等のエッチング溶液では、銅回路 (金属回路) パターン間に生成した活性金属の窒化物層を除去し難く、生産性が悪いという問題があった。そこで従来は、このろう材ペーストのセラミックス基板への全面塗布は行われていなかったものである。なお、上記の活性金属の窒化物層は銅回路パターン間の短絡の原因となるので除去しなければならなかったものである。

そこで、従来は、上記ろう材ペーストを銅回路パターンに塗布した後それと同形の銅板を配置し加熱接合する方法が行われてきたが、この方法では、銅回路パターン外にろう材成分のはみ出しが起こる。これははみ出しろう材が短絡の原因となってしまうので、従来は、それをサンドブラスト等の物理的手段により除去していたものであり、はなはだ生産性に劣るものであった。

以上、銅板と窒化アルミニウム基板の接合における問題点について説明したが、このような活性金属ろう付け法においては、銅板以外の金属板例えばニッケル板や銅合金板と、窒化アルミニウム基板以外のセラミックス基板例えばアルミナ基板、窒化ケイ素基板、さらにはムライト基板との接合の場合でも上記と同様な問題があった。例えば活性金属成分としてTi成分を、セラミックス基板としてアルミナ基板を用いた場合は、Ti-Al系合金が金属回路パターン外に生成するので問題であった。

発明の開示

本発明者等は、以上の問題点を解決するために種々検討した結果、ろう材を介して金属回路パターンをセラミックス基板上に形成させた後、金属回路パターン外のはみ出しろう材や金属回路パターン間に存在するろう材等の不要ろう材を薬液で処理すれば、DBC法で採用されているような生産性向上法、すなわちセラミックス基板全面に金属板を接合した後エッチングを行ってセラミックス回路基板を製造する方法を、上記した長所を有する活性金属ろう付け法によって達成できることを見出し、本発明を完成させたものである。

さらに、本発明者等は、金属回路パターン外にはみ出した不要ろう材を薬液で容易に除去できる結果、ろう材ペーストを金属回路パターンと同形に塗布 (印刷) した後そのパターンを覆うのに十分な広さの金属板を接合後エッチングして金属回路パターンを形成する従来の方法や、後述するブッシュバック金属板をセラミックス基板に接合後ブッシュバック金属板の不要金属部分を引き離して金属回路パターンを形成する方法においても、著しく生産性が向上することを併せて見出し、本発明を完成

させたものである。

すなわち、本発明は、ろう材を介してセラミックス基板上に金属回路パターンを形成させた後、不要ろう材を薬液処理によって除去して得られたものであることを特徴とするセラミックス回路基板を要旨とするものである。

以下、さらに詳しく本発明を説明する。

本発明の最大の特徴は、セラミックス基板上に金属回路パターンを形成させた後に不要ろう材を薬液処理で除去し、金属回路を備えたセラミックス回路基板を形成したことにある。従って、本発明は、ろう材をセラミックス基板に全面配置をしても金属回路を形成できるという点で従来にないすぐれた方法である。従来、例えばペースト状ろう材をセラミックス基板の全面に塗布することができなかった理由は、金属板とセラミックス基板の接合において、セラミックスとろう材との反応生成物に原因があったことは上記したとおりである。

(本発明で使用されるセラミックス基板の説明)

本発明で使用されるセラミックス基板の材質は、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ケイ素 (Si₃N₄)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、ムライト等から選ばれた少なくとも一種又は二種以上を主成分とするものである。

窒化アルミニウム基板としては、公知の方法で製造されたものが不都合なく使用でき、その一例を示せば、焼結助剤を添加せずにホットプレス法により焼結したものの、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のIIIa金属酸化物、希土類元素酸化物、アルカリ土類金属酸化物などの焼結助剤を窒化アルミニウム粉末に添加し、成形後、常圧焼結したものなどである。

窒化ケイ素基板としては、公知の方法で製造されたものが不都合なく使用でき、その一例を示せば、Mg、Al、Y、Sc、La、Ce、Be、Zr等の酸化物および窒化物から選ばれた少なくとも一種の焼結助剤を窒化ケイ素粉末に添加し、成形後、ホットプレス又は常圧焼結したものである。

酸化アルミニウム基板としては、Al₂O₃含有量90～99.5重量%のものが好適であり、それを製造するには、酸化アルミニウム粉末に副成分としてSiO₂、CaO、MgO、BaO、粘土、滑石、長石等を添加・混合し、成形後、ホットプレス又は常圧焼結する。

ムライト基板としては、公知の方法で製造されたものが不都合なく使用することができ、その一例を示せば、アルミナ、粘土、滑石、長石等を添加・混合して得られた成形体を焼結する。

(本発明で使用されるろう材の説明)

本発明で使用されるろう材の金属成分は、Ti成分、Zr成分、Hf成分等の活性金属成分の一種又は二種以上と銅 (Cu) 成分、ニッケル (Ni) 成分等の活性金属成分以外の金属成分の一種又は二種以上である。ろう材の低融点

化のために銀 (Ag) 成分をさらに存在させることもできる。

本発明において活性金属成分以外の金属成分として最も好適なAg成分とCu成分を併用した場合、Ag成分60～85重量%でCu成分40～15重量%の組成が望ましく、特に熱処理温度の低下と接合強度の増大の点からAg成分72重量%でCu成分28重量%のいわゆる共晶組成又はその付近の組成が最適である。

本発明で使用されるろう材の形態は、ペースト又は箔である。

まず、ペーストについて説明すると、ペーストは上記金属成分と有機溶剤とで構成されており、取扱性の点からさらに有機結合剤を含ませることもできる。金属成分は、金属粉末、合金粉末及び化合物の中から適切な形態で供給される。金属成分の具体的な組み合わせを例示すれば次のとおりである。すなわち、Ag-Cu-Ti、Ag-Cu-Zr、Ag-Cu-Hf、Ag-Cu-TiH₂、Cu-Ti、Cu-Zr、Ni-Ti、Ni-Zr、Ni-ZrH₂、Ni-TiH₂、Cu-TiH₂、Ag-Cu-Zr-Ti、Ag-Cu-Zr-TiH₂などである。ただし、活性金属成分の化合物の場合には、接合温度までに分解してTi、Zr、Hf等の活性金属の単体を遊離するものでなければならない。

本発明で使用するペーストには、上記金属成分と共に副成分として、AlN、Si₃N₄、Al₂O₃、窒化ホウ素 (BN) から選ばれた一種又は二種以上のセラミックス粉末を含有させることもできる。セラミックス粉末を含有させることによって、ペーストを金属回路パターンに塗布した際に生じやすい不要ろう材の発生が起りにくくなる。この理由については、セラミックス粉末が過剰の活性金属成分を消費させてセラミックス基板との過剰な濡れを抑えるため、金属回路パターン外での不要ろう材 (反応生成物層) の生成を防ぎやすくてきたためと本発明者らは考えている。

セラミックス粉末の粒度としては、塗布したペーストの厚さが、通常、10～40 μmであることを考慮すれば、最大径が50 μmを越えるとよくないので、好ましくは30 μm以下特に20 μm以下である。また、その平均粒径についても、あまり大きいとセラミックス粉末の添加量が増えて接合状態に悪影響を与えるので15 μmを越えるものは望ましくなく、好ましくは10 μm以下特に5 μm以下である。

以上の金属成分と必要に応じてのセラミックス粉末とを用いてろう材ペーストを調整するには、有機溶剤又は有機溶剤と有機結合剤と共に混合機例えばロール、ニーダ、バンバリミキサー、万能混合機、らいかい機等を用いて混合する。その際の有機溶剤としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、テレビネオール、イソホロン、トルエン等、また、有機結合剤としては、エチルセルロース、メチルセルロース、ポリメチルメタアクリレート (PMMA)、ポリイソブチルメタアクリレート (PIBM

A) 等が使用される。

ろう材ペースト成分の量的割合については、活性金属成分以外の金属成分100重量部に対し活性金属成分3～40重量部、セラミックス粉末0～10重量部好ましくは活性金属成分の使用量よりも5～35重量部少ない量特に10～30重量部少ない量の範囲内にあって1～9重量部特に2～8重量部、有機溶剤10～30重量部、有機結合剤0～5重量部である。ろう材ペーストの粘度としては1,000～20,000cpsが望ましい。

10 次に、ろう材が箔である場合について説明する。

ろう材の金属成分としては、上記ペーストのところで説明をした活性金属箔と活性金属箔以外の金属箔がそのまま使用され、また、その供給形態は、活性金属成分と活性金属成分以外の金属成分を含む合金箔、又は活性金属箔と活性金属箔以外の金属箔との積層体である。

合金箔を使用する場合の金属成分の具体的に組み合わせは次のとおりである。すなわち、Ag-Cu-Ti、Ag-Cu-Zr、Ag-Cu-Hf、Cu-Ti、Cu-Zr、Ni-Ti、Ni-Zr、Ag-Cu-Zr-Tiなどである。これらのうち、Ag-Cu-Zr又はAg-Cu-Zr-Tiが好ましい。Ag-Cu-Zr系合金では、Zr成分は、Ag成分とCu成分との合計100重量部に対し4～35重量部特に10～30重量部が好ましい。一方、Ag-Cu-Zr-Ti系合金では、Ag成分とCu成分との合計100重量部に対し、Zr成分は2～25重量部特に3～20重量部が好ましく、また、Ti成分は1～25重量部特に2～20重量部が好ましい。Zr成分とTi成分の合計量は35重量部以下にするのがよい。

積層体を使用する場合、活性金属箔と活性金属箔以外の金属箔の積層順を具体的に示すと、セラミックス基板側から、Zr箔、Ag-Cu合金箔の順に積層する例、Zr箔、Ti箔、Ag-Cu合金箔の順に積層する例、Ti箔、Zr箔、Ag-Cu合金箔の順に積層する例などをあげることができる。その際の各金属箔の厚みは、それらが溶融し合金化した場合、上記した成分比となるように調整される。活性金属箔としては、Ti箔、Zr箔、Hf箔やそれらの合金箔が用いられ、また、活性金属以外の金属箔としては、Cu箔、Ni箔やそれらの合金箔、さらにはそれらにさらにAgを含有した合金箔が使用される。

(本発明で使用する金属板の説明)

40 本発明で使用する金属板の材質については特に制限はなく、通常は、銅、ニッケル、銅合金、ニッケル合金が用いられる。また、その厚みについても特に制限はなく、通常、金属箔と言われている肉厚の薄いものでも使用可能であり、0.1～1.0mm好ましくは0.2～0.5mmのものが用いられる。金属板の形状については以下の三種類のものが使用される。

①例えば第1図 (b) や第2図 (b) に表れているように、少なくとも金属回路パターン9を含み、それよりも広い面積を有する金属板4、5 (以下、この金属板をベタ金属板という)

ベタ金属板を使用する場合、ペースト状又は箔状のろう材は、少なくとも金属回路パターン9を含み、それよりも広い面積にわたってセラミックス基板上に配置する。従って、ろう材はセラミックス基板全面に配置することもできるし、また金属回路パターン9と同形に配置することもできる。

②例えば第3図(b)に表れているように、金属回路部分13aと金属回路部分よりも薄い肉厚を有する金属回路以外の部分12b、13bとからなる金属板12、13(以下、この金属板をハーフエッチ金属板という)

金属回路以外の部分(薄肉部)12b、13bを形成するには化学エッチング法による溶解が望ましく、またろう材は金属回路パターン9と同形に配置することが望ましい。

ハーフエッチ金属板を使用する利点は次のとおりである。

i) 金属回路パターンをエッチングで形成させる場合のエッチングレジストの塗布は、ロールコーター等の簡便で生産性の高い方法を採用することができる。

ii) スクリーン印刷によりエッチングレジストをセラミックス基板全面に塗布することができる。

iii) エッチングの際に、ハーフエッチ金属板の金属回路以外の部分(薄肉部)にはエッチングレジスト塗布膜がのらないため、金属回路部分と金属回路以外の部分との切り離しが容易となる。

iv) 金属回路パターン外に生じた不要ろう材は、エッチング後の薬液処理により容易に除去できる。

③例えば第4図(b)に表れているように、金属回路部分15aと金属回路以外の部分14b、15bとからなっており、機械的な力を加えることによって両者を容易に切り離すことができる状態になっている金属板14、15(以下、この金属板をプッシュバック金属板という)

プッシュバック金属板は例えば次のようにして製造することができる。

i) 金属回路部分を金属板からいったん抜き落としその後もとの状態にはめ戻す。

ii) 金属回路部分が抜け落ちる直前まで溝を設ける。

iii) 上記ii)において、溝の大部分を貫通させ金属回路部分と金属回路以外の部分の大部分を切り離しておく。

上記i)～iii)の方法において、金属回路部分と金属回路以外の部分の厚みは同じであってもよく、また異なってもよい。そして、金属回路部分の形成法としては、金属回路パターンを備えたプレス金型、セーパー、フライス等を用いてもよいし化学エッチングによってもよい。

プッシュバック金属板を使用するに際しては、ろう材は金属回路パターンと同形に配置することが望ましく、セラミックス基板にプッシュバック金属板を接合させた後、金属回路以外の金属部分を引き離すことによって金

属回路パターンを容易に形成させることができる。金属回路パターン外に生じた不要ろう材は、薬液処理して除去する。

(本発明で使用されるエッチングレジスト及びエッチング液の説明)

セラミックス基板に金属板を接合後、金属板にエッチングレジストを塗布しエッチングにより金属回路パターンを形成する。プッシュバック金属板を用いたときにはこの操作は必要でない。

10 本発明に用いられるエッチングレジストとしては、紫外線硬化型や熱硬化型などがあげられる。また、エッチング液としては、金属板が銅板又は銅合金板であれば、塩化第2鉄溶液、塩化第2銅溶液、硫酸、過酸化水素等の溶液が使用される。好ましくは、塩化第2鉄溶液、塩化第2銅溶液である。一方、金属板がニッケル又はニッケル合金の場合は、通常、塩化第2鉄溶液が用いられる。

(本発明で使用される不要ろう材除去薬液の説明)

本発明でいう不要ろう材とは、金属回路パターン間に存在するろう材を意味する。このような不要ろう材は、金属回路パターン間にもともと存在しているろう材(これは例えばろう材をセラミックス基板の全面に配置した場合に起こる)であるか、又は金属板の接合時に金属回路パターン間にはみ出したろう材である。不要ろう材の成分は、使用時に調整されたろう材成分ばかりでなく、ろう材の活性金属成分がセラミックスと反応して生成した窒化物層や金属とセラミックスとが反応して生成した合金層などである。

30 本発明で使用される不要ろう材の除去薬液の具体例をあげれば、フッ酸、フッ化アンモニウム、フッ化カリウム及びフッ化ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のフッ化物及び硝酸、硫酸、塩酸等の無機酸と前記フッ化物との混酸、王水、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液などであり、不要ろう材の成分に応じて適切なものが選択される。好ましくは、(フッ酸及び/又はフッ化アンモニウム溶液)、又は(フッ酸及び/又はフッ化アンモニウム溶液)と(硫酸又は塩酸)との混酸であり、過酸化水素水の添加は混酸の効果を更に高める。濃度としては、フッ酸単独の場合は2～55重量%、混酸の場合にはフッ酸が2～40重量%で塩酸等の無機酸が1～15重量%であることが好ましい。

不要ろう材を除去するには、これらの薬液中に金属板とセラミックス基板との接合体を浸す方法やシャワー等によって薬液を上記接合体に散布する方法などが採用される。この際、薬液は一種類を単独で用いてもよく、また、数種類を交互に使用してもよい。さらには、薬液の温度を高めて使用することが望ましく、通常、40～95℃で行う。

50 最も好ましい方法は、薬液処理と同時に及び/又は薬液処理後の水、溶剤、アルカリ脱脂液等を用いた洗浄工

程において、超音波を付与することであり、この操作によって、不要ろう材の除去が短時間で可能となる。

(本発明で使用される好ましい材料等の組み合わせ説明)

本発明のセラミックス回路基板を例えばパワー半導体モジュール用基板とする場合の好適な材料等の組み合わせは以下のとおりである。

セラミックス基板：窒化アルミニウム基板

金属板：銅板

ろう材ペースト：Ag-Cu-Zr系

Ag-Cu-Zr-TiH₂系

Ag-Cu-TiH₂-AlN系

不要ろう材除去法：薬液としてフッ酸又は混酸を用い超音波振動を付与

本発明において、窒化アルミニウム基板が特に望ましい理由は、優れた熱伝導性と熱膨張係数がシリコンのそれとほぼ同等であるということであり、また、銅板が特に望ましいのは、電気伝導性に優れているからである。

さらに本発明において、上記した三種類のろう材ペーストが好適である理由は以下のとおりである。

①Ag-Cu-Zr系：

このろう材は、活性金属成分として、Ti成分特にTiH₂を使用した場合に比べて銅板と窒化アルミニウム基板との接合強度は若干劣るが、実用強度は十分に満たしている。上記した薬液による不要ろう材の除去性が格段に優れているので生産性が大である。また、銅板とろう材との濡れ性も優れている。Zr成分の使用量は、Ag成分とCu成分の合計100重量部に対し4～35重量部特に10～30重量部が望ましい。

②Ag-Cu-Zr-TiH₂系：

このろう材は、Zrの長所である銅板とろう材との良好な濡れ性とTiの長所である銅板と窒化アルミニウム基板との良好な接合強度を同時に発現する。

Zr成分とTiH₂の使用量は、接合強度と不要ろう材の除去の容易性によって定まる。Ag成分とCu成分の合計100重量部に対し、Zr成分は2～25重量部特に3～20重量部であり、TiH₂は1～25重量部特に2～20重量部であり、両者の合計として35重量部以下が望ましい。

③Ag-Cu-TiH₂-AlN系：

このろう材は、銅板と窒化アルミニウム基板との十分な接合強度を発現し、しかも金属回路パターン間へのろう材ペーストのはみ出しも極めて起こりにくい。

TiH₂とAlNの使用量は、Ag成分とCu成分の合計100重量部に対し、TiH₂は5～30重量部、AlNは0.5～10重量部である。AlNは、TiH₂の使用量の増減に正比例させて使用することが望ましい。

なお、上記①～③のろう材において、Ag成分とCu成分の割合は、先に説明したとおり、Ag成分60～85重量%でCu成分40～15重量%特にAg成分72重量%でCu成分28重量%の共晶組成又はその付近の組成が好ましい。

本発明のセラミックス回路基板は諸特性に優れるとともに、DBC法でみられるような生産性のあるベタ金属板の使用による方法も可能で、しかも活性金属ろう付法の利点を損なわせることなく製造できるため、その経済価値は大きい。

図面の簡単な説明

以下、パワー半導体モジュール用基板を作製する場合を例にとり、本発明を図面を参照しながら説明する。

第1図～第4図は、それぞれ本発明のセラミックス回路基板を作製するための実施態様を示す工程説明図である。金属板として、第1図と第2図はベタ金属板を、第3図はハーフエッチ金属板を、そして第4図はブッシュバック金属板を使用した例である。

発明を実施するための最良の形態

ろう材配置工程

この工程ではセラミックス基板1にろう材2及び3を配置する。配置方法としては、ペーストの場合は、スクリーン印刷法やロールコーターによる塗布が採用されるが、ペーストを基板全面に塗布する場合は、生産性の点から後者が望ましい。一方、箔の場合は、先に説明をした合金箔又は積層体をそのまま配置する。

パワー半導体モジュール用基板とするために、セラミックス基板1の一方の片面にはほぼ全面にろう材2を配置する。これは、セラミックス基板とほぼ同じ大きさの金属板を接合しヒートシンク材を半田付けするために必要である。

セラミックス基板のもう一方の片面には、半導体素子を搭載する金属回路10を形成させるために、ほぼ全域〔第1図(a)〕、又は金属回路と同形(以下、接合パターンAという)あるいは金属回路の一部からなる形状のパターン(以下、接合パターンBという)にろう材3を塗布する〔第2図(a)、第3図(a)、第4図(a)には接合パターンAを示した〕。

接合パターンAの場合には、それと同形の金属回路10が形成され、また、接合パターンBの場合には、接合パターンBを含むけれども接合パターンBとは異なった非接合部を有する金属回路が形成される。

ろう材の使用量としては、ろう材のはみ出しや接合不良等が起こらないように、乾燥重量基準で5～15mg/cm²程度とするのが望ましいがこれに制限されるものではない。その理由は、たとえ接合後にはみ出しが発生しても、あとでそれを薬液で除去できるからである。

金属板接合工程

上記ろう材配置工程において、セラミックス基板のほぼ全域にろう材を配置した面には、そのろう材を覆うに十分な広さ、すなわち、セラミックス基板面と同程度又はそれ以上の広さのベタ金属板4を配置する。他方、もう一方の金属回路10を形成させる片面にも同程度のベタ金属板5を配置するが〔第1図(b)、第2図

(b)〕、第2図の例においては必ずしもベタ金属板を

用いる必要はなく、接合パターンA又は接合パターンBを覆うに十分な広さ、すなわち、接合パターンA又は接合パターンBよりも面積の広い金属板であればよい。いずれの場合においても、金属板として銅板を用いるときは無酸素銅板が望ましい。

一方、第3図(b)はハーフエッチ金属板12、13を、第4図(b)はプッシュバック金属板14、15を配置したものである。これらの例では、金属回路10を形成させない面にもハーフエッチ金属板12やプッシュバック金属板14の加工金属板を使用しているが、本発明においては、これらの加工金属板のかわりにベタ金属板を用いてもよい。

以上のようにしてろう材を介して金属板が配置されたセラミックス基板は熱処理される。熱処理温度は金属板とろう材の種類によって適切な条件が異なるが、金属板の融点に満たない温度で行われなければならない。具体的な条件の例を示すと、ろう材の金属成分として、Ag-Cu-活性金属系では830℃以上、Cu-活性金属系では920℃以上、Ni-活性金属系では1000℃以上などである。

熱処理雰囲気としては、Ar、He等の不活性ガス雰囲気下でもよいが、真空雰囲気がろう材の漏れ性の点で望ましい。

熱処理後冷却することによって金属板とセラミックス基板との接合体を得ることができる。セラミックス基板と金属板との熱膨張係数の差が大きいので、熱処理後の冷却速度を大きくすると得られた接合体には、残留応力に起因するクラックや欠損を生じることがある。そのため本発明では、残留応力を極力少なくするために冷却速度を5℃/分以下特に2℃/分以下とするのが望ましい。

金属回路パターン形成工程

この工程ではエッチングレジスト7を用いて目的とした金属回路パターン9を形成する。エッチングレジスト6は、ヒートシンク材を半田付けするための金属部分8を残すために、またエッチングレジスト7は金属回路10を形成するために必要なものである。

第1図の例においては、エッチングレジスト7により目的とした金属回路パターン9を形成させればよい〔第1図(c)〕。

第2図の例においては、エッチングレジスト7はろう材の配置位置(接合パターンA)としっかりと合っていることが大切であり、これについて十分な配慮が必要である。なお、第2図において、エッチングレジストを接合パターンAと全く同じに形成させた場合には〔第2図(c)〕、接合パターンAと金属回路とは同形になるが、本発明では何もこれに制限されるものではない。図示していなが、接合パターンBを含みしかもう材が配置されていない位置の金属板部分にもエッチングレジストを形成させることによって、接合パターンBとは異なる形状で、しかも非接合部を有する金属回路を簡単に形

成させることができる。このように、非接合部を形成させることの利点は、外部電極と基板上の金属回路とを接続する際に、外部電極をその非接合部に接続することによって、通電・停止のヒートサイクルによって発生する金属部の膨張・収縮によるセラミックス基板の損傷を防止することができることである。また、DBC法の場合、非接合部を形成するには、予め非接合部に相当する金属板がセラミックス基板と接触しないように金属板を特殊加工しなければならないが、また特定の位置にぴったり配置する必要があるが、本発明ではそのような工程は必要でなくなる。

第3図の例のように、ハーフエッチ金属板12、13を用いた場合は、エッチングレジスト7の塗布はロールコーターで実施するのが望ましい。なぜならば、ロールコーターでハーフエッチ金属板の全面にエッチングレジストを塗布した場合であっても、金属回路以外の薄肉部13bには塗布されないで、その薄肉部の除去が容易となり、生産性が高まるからである。なお、金属回路を形成させない一方の片面にベタ金属板を用いた場合、その面にはスクリーン印刷によってエッチングレジストを塗布するのが望ましい。

第4図の例のように、プッシュバック金属板14、15を用いた場合、エッチングレジストの塗布は、特別の場合を除き、行う必要がない。

次いで、エッチングによって金属の不要部分を除去した後、エッチングレジスト膜を剥離し金属回路パターン9を備えたセラミックス基板とする〔第1図(d)、第2図(d)、第3図(d)〕。エッチングレジスト膜の剥離は、後工程で説明する不要ろう材の除去工程において、薬液として王水を使用する場合は必ずしも必要でない。第4図の場合は、プッシュバック金属板14、15の金属回路以外の部分14b、15bを機械的に引き離すことによって金属回路パターン9を備えたセラミックス基板となる〔第4図(c)、(d)〕。

第1図の例のこの段階においては、金属回路パターン9間にはもともと配置したろう材成分やその合金層・窒化物層などの不要ろう材11がまだ残っている状態にある。

第2図～第4図の例のこの段階では、金属回路パターン9外にはみ出した不要ろう材11が金属回路パターン9間にある。

不要ろう材の除去工程

本発明の最大の特徴の一つは本工程を経ることである。

第2図～第3図の例によって得られたセラミックス基板は、この段階までには金属回路パターン9を備えたものとなっているが、場合によっては、金属回路パターン9からはみ出しろう材等の不要ろう材11があり〔第2図(d)、第3図(d)、第4図(d)〕、短絡の原因となる。一方、第1図の例では、金属回路パターン9間

に不要ろう材11、詳しくは、上層の活性金属成分を僅かに含む金属層と下層の活性金属成分を多量に含む合金層・窒化物層等の導体成分が残っている状態にあり〔第1図(d)〕、それを除去して金属回路10を形成させる必要がある。

そこで本発明では、第1図(d)における金属回路パターン9間の不要ろう材11や、第2図(d)、第3図(d)及び第4図(d)におけるはみ出しろう材等の不要ろう材11を薬液処理で除去して金属回路10を備えた本発明のセラミックス回路基板とする〔第1図(e)、第2図(e)、第3図(e)、第4図(e)〕。

ここで薬液としては前述したものが使用され、その処理時間はろう材の種類と薬液の種類等によって異なる。その一例を示せば、80℃の10%フッ酸で処理する場合、Ag-Cu-Zr系ろう材では5～20分間、Ag-Cu-Zr-TiH₂系では10～30分間、Ag-Cu-TiH₂-AlN系では10～30分間などである。

また薬液処理と同時に及び/又は薬液処理後の洗浄工程において超音波を付与することは効果的である。

以下、実施例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

実施例1～6

この実施例は第1図(a)～第1図(e)の工程に従う例である。

重量割合で、銀粉末72部、銅粉末28部、金属ジルコニウム粉末を4部、20部又は35部及びテレビネオール15部を混合して、3種のろう材ペーストを調整した。

これを60mm×30mm×0.65mm¹の窒化アルミニウム基板の両面にロールコーターを用いて基板全面に塗布した。その際の塗布量は、金属ジルコニウム粉末を4部配合した場合を12.0mg/cm² (実施例1及び2)、20部配合した場合を7.5mg/cm² (実施例3及び4)、35部配合した場合を5.5mg/cm² (実施例5及び6)とした〔第1図(a)〕。

第

1

表

実施例	配合量(部)		塗布量 (mg/cm ²)	接合条件	薬液処理
	ジルコニウム	水素化チタン			
7	2	25	6.0	880℃ 0.2hr 降温速度 2℃/分	フッ酸(70℃, 15%)超音波付与10分→塩酸(55℃, 10%)15分
8	2	2	8.0		フッ酸(70℃, 15%)超音波付与5分→塩酸(55℃, 10%)15分
9	25	1	7.5		フッ酸(70℃, 5%)超音波付与5分→塩酸(55℃, 10%)15分
10	25	10	5.5		フッ酸(70℃, 15%)超音波付与10分→塩酸(55℃, 10%)15分
11	13	5	8.0		フッ酸(70℃, 15%)超音波付与5分→塩酸(55℃, 10%)15分

註 ベースト混合時、テレビネオール15部、ポリイソブチルメタアクリレート1部を添加。

得られたセラミックス回路基板の評価結果を第14表に示す。

実施例12～15

* 上記ろう材ペースト塗布基板を乾燥した後、両面に60mm×30mm×0.25mm¹のベタ銅板を接触配置してから炉に投入し、高真空中、920℃で0.3時間加熱した後、2℃/分の速度で冷却して接合体を製造した。試料数はそれぞれ10枚とした〔第1図(b)〕。

次に、これらの接合体の銅板上に、スクリーン印刷により熱硬化型エッチングレジストを接合パターンに塗布後〔第1図(c)〕、塩化第2鉄溶液でエッチング処理を行って不要銅板部分を除去し次いでエッチングレジストを剥離した〔第1図(d)〕。

得られた接合体には、銅回路パターン間にろう材がまだ残っているのでこれを除去するため、80℃の10%のフッ酸で、各々5枚ずつ実施例1については8分間、実施例3については12分間、そして実施例5については14分間の処理を行った。

また、残りの各5枚ずつについては、実施例2については4分間、実施例4については6分間、実施例6については7分間処理を行った後、水洗工程において超音波を付与した。

得られたセラミックス回路基板について、銅回路パターンのピール強度と、銅回路パターン間のろう材の有無を確認するためにパターン間の平面と断面方向で元素分析をEPMA(島津製作所社製EMX-SM7)により測定した。

これらの結果を第14表に示す。

実施例7～11

この実施例は第1図(a)～第1図(e)の工程に従う例である。

重量割合で銀粉末72部、銅粉末28部、金属ジルコニウム粉末、水素化チタン粉末(第1表に示す割合)からなるペーストを用い、実施例1と同様な方法にて窒化アルミニウム基板にベタ銅板を接合後、エッチング処理し、金属回路パターンを作製、パターン間のろう材を第1表の条件で除去し、セラミックス回路基板を作製した。

*

1

30

50

混合して、ペーストを調整した。このペーストを実施例 1 と同じ窒化アルミニウム基板に、スクリーン印刷にて第 2 図 (a) のように接合パターンに塗布した。塗布量は第 2 表の通りである。

このペースト塗布基板を充分乾燥した後、両面に 60mm×30mm×0.30mm¹ の銅板を接触配置し、接合炉中に投入した。

これらの試料を高真空中、900℃、0.5hr 加熱した後、3℃/分の降温速度で冷却し、接合体とした。[第 2 図 *

第 2 表

実施例	配合量(部)		塗布量 (mg/cm ²)	薬液処理
	水素化チタン	窒化アルミニウム		
12	5	0.5	12.5	フッ酸(65℃, 30%)15分
13	20	1	9.0	フッ酸(65℃, 30%)15分
14	25	5	8.0	フッ酸25%と塩酸15%の混酸(65℃)20分
15	30	10	10.5	フッ酸25%と塩酸15%の混酸(65℃)20分

(註) ペースト混合時、テレビネオール15部添加。

実施例16～19

この実施例は、第 1 図 (a) ～第 1 図 (e) の工程に従うものである。

銀粉末72部、銅粉末28部、水素化ジルコニウム粉末9.3部、テレビネオール15部を混合して、ろう材ペーストを調整した。このペーストを用い、実施例 1 と同様の方法で窒化アルミニウム基板と銅板を接合し、さらにエッチング処理、薬液処理を施し、セラミックス回路基板を作製した。作製条件を第 3 表に示す。また、評価結果を第 14 表に示す。

第 3 表

実施例	塗布量 (mg/cm ²)	接合条件	薬液処理
16	5.5	940℃ 0.5hr 降温速度 3℃/分	フッ酸(80℃, 30%)20分
17	5.5		フッ酸(80℃, 30%)10分
18	7.5		フッ酸(80℃, 30%)20分
19	7.5		フッ酸(80℃, 30%)10分

実施例20

この実施例は、第 2 図 (a) ～第 2 図 (e) の工程に従うものである。

* (b)]

次に、この接合体の銅板上に、紫外線硬化タイプのエッチングレジストをスクリーン印刷にて、回路パターンに塗布し硬化後 [第 2 図 (c)]、実施例 1 と同様にエッチング処理をし、回路パターンを形成した。このとき、回路パターンからろう材が周囲にはみ出していた [第 2 図 (d)] ので、第 2 表に示す条件で薬液処理を実施し、セラミックス回路基板を得た。評価結果を第 14 表に示す。

重量割合で、銀粉末72部、銅粉末28部、金属ジルコニウム粉末19部、テレビネオール15部を混合して、ペーストを調整した。このペーストを実施例 12 と同様な方法で、窒化アルミニウム基板に塗布し (塗布量 10.0mg/cm²)、ベタ銅板 (厚み 0.25mm¹) を搭載し、加熱を行ない接合体を作製した (接合条件は、940℃、0.5hr、降温速度 3℃/分)。以後、この接合体に実施例 12 と同様の処理を行ない、セラミックス回路基板とした。但し、薬液処理は、80℃、30%のフッ酸で15分間である。評価結果を第 14 表に示す。

実施例21～22

この実施例は、第 2 図 (a) ～第 2 図 (e) の工程に従うものである。

重量割合で、銀粉末72部、銅粉末28部、第 4 表に示すような割合のジルコニウム粉末、チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、窒化アルミニウム粉末を混合し、ペーストを調整した。このペーストと窒化アルミニウム基板を用い、実施例 12 と同様の方法にて銅板を金属回路とするセラミックス回路基板を作製した。作製条件を第 4 表に示す。また、評価結果を第 14 表に示す。

第 4 表

実施例	配合量(部)				塗布量 (mg/cm^2)	接合条件	薬液処理
	ジルコニウム	チタン	酸化アルミニウム	窒化アルミニウム			
21	5	13	0.2	0	8.0	950°C, 2hr 降温速度 3°C/分	フッ酸(80°C, 30%)10分→硫酸(70°C, 10%)15分
22	5	13	0	5	8.0		フッ酸(80°C, 30%)10分→硫酸(70°C, 10%)15分

㈢ テレビネオール12部、ポリメチルメタアクリレート0.5部を加え、ペーストを調整した。

実施例23～26

この実施例は、第1図(a)～第1図(e)の工程に従うものである。

重量割合で、銀粉末72部、銅粉末28部、第5表に示すような割合の水素化チタン粉末を混合し、ペーストを調 *

10 * 整した。このペーストと窒化アルミニウム基板、酸化アルミニウム基板、さらに0.2mm²の銅板を用いて、実施例1と同様な方法(但し、ペースト塗布はスクリーン印刷)にて、セラミックス回路基板を作製した。作製条件を第5表に示す。また、評価結果を第14表に示す。

実施例	セラミックス基板	水素化チタン配合量(部)	塗布量 (mg/cm^2)	接合条件	薬液処理
23	AlN	10	10.5	900°C 0.5hr 降温速度 2°C/分	フッ酸(80°C, 30%)8分、超音波付与
24	AlN	19	7.0		フッ酸(80°C, 30%)12分、超音波付与
25	Al ₂ O ₃	5	6.0		フッ酸(80°C, 30%)5分、超音波付与
26	Al ₂ O ₃	10	6.0		フッ酸(80°C, 30%)5分、超音波付与

㈢ テレビネオール15部加え、ペーストを調整した。

実施例27～28

この実施例は、第1図(a)～第1図(e)の工程に従うものである。

銅とチタンの合金粉末(組成:銅95wt%、チタン5wt%) 100重量部にテレビネオール15重量部を加え、混合 *

※し、ペーストを調整した。このペーストと、窒化アルミニウム基板又は酸化アルミニウム基板、金属板として銅板(厚み0.3mm²)を用い、実施例1と同様な方法にて、セラミックス回路基板を作製した。作製条件を第6表に示す。また、評価結果を第14表に示す。

実施例	セラミックス基板	塗布量 (mg/cm^2)	接合条件	薬液処理
27	AlN	9.0	980°C, 0.5hr 降温速度 2°C/分	フッ酸(85°C, 10%)5分→水洗中、超音波付与
28	Al ₂ O ₃	9.0		フッ酸(85°C, 10%)5分

実施例29～30

これらの実施例は、第4図(a)～第4図(e)の工程に従う例である。

銀、銅及びチタンを成分とする合金粉末100重量部(成分比、重量割合で銀72部、銅28部、チタン10部)とテレビネオール15重量部とを混合し、ろう材ペーストを調整した。このろう材ペーストを、70mm×40mm×0.635mm²の窒化アルミニウム基板(実施例29)又はアルミナ基板(実施例30)に、スクリーン印刷で接合パターン形状に塗布した(第4図(a))。この基板を充分乾燥後、基板と同寸法を有し、厚みが0.2mmで、回路部分をプレスで打ち抜き後戻して回路部分外の金属部分と一体化させたブッシュバック銅板を、接合パターンと金属回路パターン部が一致するように接触配置し、高真空中880

℃、0.5hr加熱処理し接合体を各々5枚作製した。(第4図(b))

次いで、この接合体の金属回路以外の部分を機械的に引き剥がし金属回路を形成した(第4図(c)、(d))。この際、金属回路周囲にろう材のはみ出しが発生していたため(第4図(d))、70°C、10%のフッ酸で、実施例29については30分、実施例30については10分処理し、はみ出しろう材を除去した。得られたセラミックス回路基板の評価を第14表に示す。

実施例31～34

これらの実施例は、第3図(a)～第3図(e)の工程に従う例である。

銅とジルコニウムを成分とする合金粉末(成分比、重量割合で銅95部、ジルコニウム5部) 100重量部、テレ

21

ピネオール15重量部とポリメチルメタアクリレート1重量部を混合し、ろう材ペーストを調整した。このペーストを、窒化アルミニウム基板（実施例31）、ムライト基板（実施例32）、酸化アルミニウム基板（実施例33）、窒化ケイ素基板（実施例34）の各基板上に、スクリーン印刷で接合パターン形状に塗布（塗布量7.0mg/cm²）した（第3図（a））。

この基板を充分乾燥後、基板と同寸法を有し、あらかじめエッチング法で、金属回路部分を0.3mm¹、金属回路以外の部分を0.2mm¹として作製されたハーフエッチ銅板を、ペースト部分とハーフエッチ銅板の回路部分が一致するように接触配置し、高真空中980℃、0.5hr加熱処理し、接合体を作製した（第3図（b））。

次いで、これら接合体の銅板状に、紫外線硬化型エッチングレジストをロールコーターで塗布後（第3図（c））、回路部分のみレジスト付着）、実施例1と同様な方法にてエッチング処理し、金属回路パターンを形成*

第 7 表

実施例	合金組成(重量部)			塗布量 (mg/cm ²)	接合条件	薬液処理
	銀	銅	ジルコニウム			
35	72	28	5	11.0	920℃0.3hr 降温速度 2℃/分	フッ酸(80℃, 15%)3分→水洗中、超音波付与
36	72	28	20	8.0		フッ酸(80℃, 15%)6分→水洗中、超音波付与

実施例37

この実施例は第1図（a）～第1図（e）の工程に従うものである。

ニッケルとチタンを成分とする合金粉末（合金組成は第8表の通り）100重量部、テレビネオール15重量部を ※

第 8 表

実施例	合金組成(重量部)		塗布量 (mg/cm ²)	接合条件	薬液処理
	ニッケル	チタン			
37	60	40	7.0	1150℃ 0.5hr 降温速度 2℃/分	水酸化ナトリウム溶液(45℃, 20%)5分間

実施例38～39

この実施例は、第2図（a）～第2図（e）の工程に従うものである。

重量割合で、ニッケル粉末60部、水素化チタン粉末40部、テレビネオール12部を混合し、ペーストを調整した。このペーストと、酸化アルミニウム基板（実施例38）又は窒化ケイ素基板（実施例39）、金属板としてNi合金板（Ni:80wt%、Cu20wt%、厚み0.35mm）を用い、実施例12と同様な方法にてセラミックス回路基板を作製した。作製条件を第9表に示す。また、評価結果を第14表に示す。

第 9 表

実施例	セラミックス基板	塗布量 (mg/cm ²)	接合条件	薬液処理
38	Al ₂ O ₃	8.0	1180℃ 0.3hr 降温速度 2℃/分	水酸化カリウム溶液(50℃, 15%)5分間
39	Si ₃ N ₄	8.0		水酸化カリウム溶液(50℃, 15%)5分間

実施例40～42

この実施例は、第1図（a）～第1図（e）の工程に

従うものである。

第10表に示す組成及び厚みを有する合金箔を、65mm×45mm×0.635mm¹の窒化アルミニウム基板表面全域を覆うように配置し、さらにその上に0.25mm¹のベタ銅板を積層し、高真空中、920℃、0.5hr加熱処理し、接合体を作製した。

次いで、エッチング処理までは実施例1と同様な方法で行ない金属回路パターンを形成させた後、不要ろう材の除去を第10表のようにして行ないセラミックス回路基板を作製した。評価結果を第14表に示す。

第 10 表

実施例	合金組成(重量部)			合金箔厚 (μm)	薬液処理
	銀	銅	ジルコニウム		
40	72	28	5	10	フッ酸(80℃, 10%)4分→水洗中、超音波付与
41	72	28	10	10	フッ酸(80℃, 10%)6分→水洗中、超音波付与
42	72	28	30	9	フッ酸(80℃, 10%)7分→水洗中、超音波付与

実施例43～44

第 11 表

実施例	セラミックス基板	合金組成(重量部)			合金箔厚 (μm)	接合条件	薬液処理
		銀	銅	チタン			
43	AlN	72	28	15	9	900℃ 0.2hr 降温速度 2℃/分	フッ酸(70℃, 10%)30分
44	Al ₂ O ₃	72	28	5	9		フッ酸(70℃, 10%)10分

実施例45～46

この実施例は、第2図(a)～第2図(e)の工程に従うものである。

第12表に示す、合金箔、金属板を用いてセラミックス※

第 12 表

実施例	金属板	合金組成(重量部)			合金箔厚 (μm)	接合条件	薬液処理
		銅	ニッケル	チタン			
45	銅合金板 (Cu 80wt%, Ni 20wt%)	95	0	5	15	980℃ 0.3hr 降温速度 2℃/分	水酸化ナトリウム溶液(45℃, 20%)5分
46	ニッケル合金板 (Ni 80wt%, Cu 20wt%)	0	60	40	9	1150℃ 0.5hr 降温速度 2℃/分	王水(55℃, 30%)3分

※ 実施例46では薬液処理前にレジスト剥離は行なわれなかった。

実施例47～48

60mm×40mm×0.65mm¹の窒化アルミニウム基板表面全域に、順にジルコニウム箔、銀と銅を成分とする(成分

* この実施例は、第4図(a)～第4図(e)の工程に従うものである。

第11表に示す組成及び厚みを有する合金箔を、実施例40と同形状を有する窒化アルミニウム基板又は酸化アルミニウム基板に、接合パターン状に接触配置し、さらにそのうえに厚み0.25mmのプッシュバック銅板を積層後、実施例29と同様な工程にてセラミックス回路基板を作製した。作製条件は第11表の通りである。また、評価結果を第14表に示す。

10

20

※回路基板を作製した。なお、合金箔は窒化アルミニウム基板上に、接合パターン状で配置した。作製条件を第12表に示す。また、評価結果を第14表に示す。

比、重合割合で銀72部、銅28部)合金箔を積層し、さらに基板と同形状の0.3mm¹の銅板を配置して、高真空中940℃、0.3hr加熱処理し、接合体を作製した。なお、各箔

の厚みは第13表の通りである。

第 13 表

実施例	ジルコニウム箔厚 (μm)	銀／銅合金箔厚 (μm)
47	2	11
48	4	7

次いで、この接合体を実施例1と同様な方法で処理し、金属回路パターンを形成させた後、不要ろう材の除去を、80℃、10%のフッ酸で、超音波を付与しながら、実施例47では5分間、実施例48では7分間行ないセラミックス回路基板を作製した。その評価結果を第14表に示す。

実施例49～50

この実施例は、第3図(a)～第3図(e)の工程に従うものである。

窒化アルミニウム基板(実施例49)、又はアルミナ基板(実施例50)上に、順に、接合パターン状に、チタン箔(厚み2 μm)、銀と銅を成分とする合金箔(成分比は実施例47に同じ。厚みは6 μm)を積層し、さらに基板と同じ大きさで回路部分が厚み0.3mmなるハーフエッチ銅板を、箔と銅回路部が一致するように配置して、高真空中、880℃、0.5hr加熱処理して接合体を得た。次いで、この接合体を実施例31と同様な方法で処理し、金属回路パターンを形成させた後、はみ出しろう材を15%フッ酸と20%塩酸から成る70℃の混酸で実施例49では30分、実施例50では5分間処理し、除去した。得られたセラミックス回路基板の評価結果を第14表に示す。

第

14

表

実施例	セラミックス基板種	金属板	接合用ろう材			薬液処理	ピール強度 (1枚、1点計5点 kg/cm)		
			ろう材形態と配置	ろう材種及び組成 (重量部)	ペースト塗布量 (mg/cm ²)		平均	最小	最大
1	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr 72/28/4	12.0	フッ酸(80℃, 10%)8分	7.1	6.5	7.7
2	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr 72/28/4	12.0	フッ酸(80℃, 10%)4分→水洗中、超音波付与	7.2	6.4	7.9
3	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr 72/28/20	7.5	フッ酸(80℃, 10%)12分	8.6	7.6	9.8
4	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr 72/28/20	7.5	フッ酸(80℃, 10%)6分→水洗中、超音波付与	8.7	7.5	10.0
5	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr 72/28/35	5.5	フッ酸(80℃, 10%)14分	7.8	6.9	9.0
6	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr 72/28/35	5.5	フッ酸(80℃, 10%)7分→水洗中、超音波付与	7.7	7.2	8.9
7	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr/TiH ₂ 72/28/2/25	6.0	フッ酸(70℃, 15%)超音波付与10分→塩酸(55℃, 10%)15分	11.2	9.4	12.3
8	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr/TiH ₂ 72/28/2/2	8.0	フッ酸(70℃, 15%)超音波付与5分→塩酸(55℃, 10%)15分	6.6	6.1	7.1
9	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr/TiH ₂ 72/28/25/1	7.5	フッ酸(70℃, 15%)超音波付与5分→塩酸(55℃, 10%)15分	9.8	8.8	11.0
10	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr/TiH ₂ 72/28/25/10	5.5	フッ酸(70℃, 15%)超音波付与10分→塩酸(55℃, 10%)15分	10.4	9.5	11.3
11	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/Zr/TiH ₂ 72/28/13/5	8.0	フッ酸(70℃, 15%)超音波付与5分→塩酸(55℃, 10%)15分	11.5	9.3	12.5

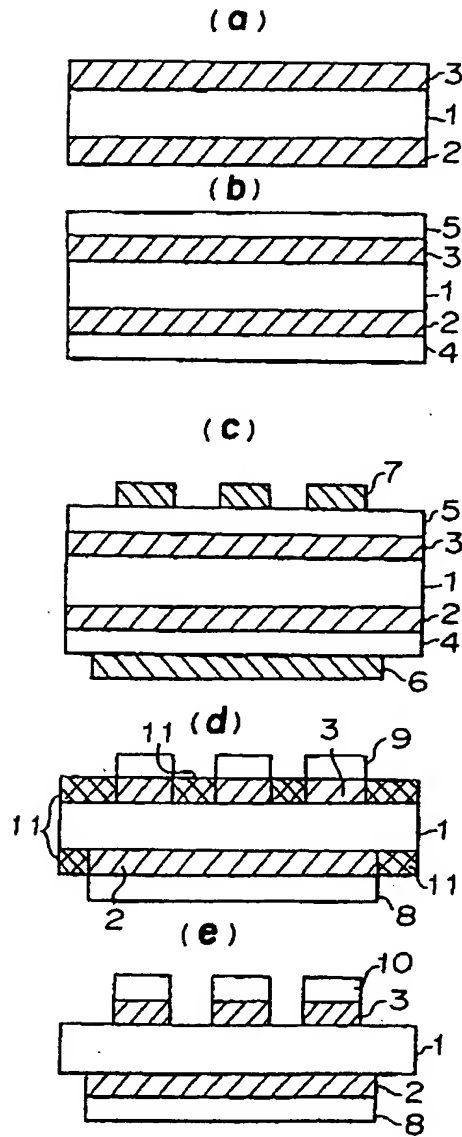
実施例	セラミックス基板種	金属板	接合用ろう材			薬液処理	ピール強度 (1枚、1点計5点 kg/cm)		
			ろう材形態と配置	ろう材種及び組成 (重量部)	ペースト塗布量 (mg/cm ²)		平均	最小	最大
12	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)接合パターン	Ag/Cu/TiH ₂ /AlN 72/28/5/0.5	12.5	フッ酸(65℃, 30%)15分間	7.6	7.2	8.1
13	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)接合パターン	Ag/Cu/TiH ₂ /AlN 72/28/20/1	9.0	フッ酸(65℃, 30%)15分間	11.4	10.7	12.2
14	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)接合パターン	Ag/Cu/TiH ₂ /AlN 72/28/25/5	8.0	フッ酸25%と塩酸15%の混酸(65℃)20分	10.8	9.9	11.5
15	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)接合パターン	Ag/Cu/TiH ₂ /AlN 72/28/30/10	10.5	フッ酸25%と塩酸15%の混酸(65℃)20分	8.9	8.5	9.4
16	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/ZrH ₂ 72/28/9.3	5.5	フッ酸(80℃, 30%)20分	6.5	6.0	7.1
17	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/ZrH ₂ 72/28/9.3	5.5	フッ酸(80℃, 30%)10分	7.0	6.4	7.5
18	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/ZrH ₂ 72/28/9.3	7.5	フッ酸(80℃, 30%)20分	7.5	6.9	8.2
19	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/ZrH ₂ 72/28/9.3	7.5	フッ酸(80℃, 30%)10分	8.1	7.3	8.6
20	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)接合パターン	Ag/Cu/Zr 72/28/19	10.0	フッ酸(80℃, 30%)15分	8.0	7.1	8.8
21	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)接合パターン	Ag/Cu/Zr/Ti/Al ₂ O ₃ 72/28/5/13/0.2	8.0	フッ酸(80℃, 30%)10分→硫酸(70℃, 10%)15分	8.2	7.5	9.2
22	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)接合パターン	Ag/Cu/Zr/Ti/AlN 72/28/5/13/5	8.0	フッ酸(80℃, 30%)10分→硫酸(70℃, 10%)15分	8.4	7.9	9.6
23	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/TiH ₂ 72/28/10	10.5	フッ酸(80℃, 30%)8分、超音波付与	8.3	8.9	7.8
24	AlN	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/TiH ₂ 72/28/19	7.0	フッ酸(80℃, 30%)12分、超音波付与	11.8	10.8	13.0
25	Al ₂ O ₃	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/TiH ₂ 72/28/5	6.0	フッ酸(80℃, 30%)5分、超音波付与	12.0	10.5	14.1
26	Al ₂ O ₃	ベタCu板	ペースト(混合物)全面	Ag/Cu/TiH ₂ 72/28/10	6.0	フッ酸(80℃, 30%)5分、超音波付与	9.2	8.0	10.3
27	AlN	ベタCu板	ペースト(合金)全面	Cu/Ti 95/5	9.0	フッ酸(85℃, 10%)5分→水洗中、超音波付与	5.9	5.1	6.5

実施例	セラミックス基板種	金属板	接合用ろう材			薬液処理	ピール強度 (1枚、1点計5点 kg/cm)		
			ろう材形態と配置	ろう材種及び組成 (重量部)	ペースト塗布量 (ng/cm ²)		平均	最小	最大
28	Al ₂ O ₃	ベタCu板	ペースト(合金)全面	Cu/Ti 95/5	9.0	フッ酸(85°C, 10%)5分	7.0	6.1	8.0
29	AlN	ブッシュパックCu板	ペースト(合金)接合パターン	Ag/Cu/Ti 72/28/10	6.0	フッ酸(70°C, 10%)30分	6.1	5.5	7.0
30	Al ₂ O ₃	ブッシュパックCu板	ペースト(合金)接合パターン	Ag/Cu/Ti 72/28/10	6.0	フッ酸(70°C, 10%)10分	9.3	8.1	10.5
31	AlN	ハーフエッチCu板	ペースト(合金)接合パターン	Cu/Zr 95/5	7.0	フッ酸20%と硝酸10%の混酸(65°C)5分、超音波付与	6.2	5.5	7.0
32	ムライト	ハーフエッチCu板	ペースト(合金)接合パターン	Cu/Zr 95/5	7.0	フッ酸20%と硝酸10%の混酸(65°C)5分、超音波付与	6.4	5.9	7.3
33	Al ₂ O ₃	ハーフエッチCu板	ペースト(合金)接合パターン	Cu/Zr 95/5	7.0	フッ酸20%と硝酸10%の混酸(65°C)5分、超音波付与	7.9	7.3	8.5
34	Si ₃ N ₄	ハーフエッチCu板	ペースト(合金)接合パターン	Cu/Zr 95/5	7.0	フッ酸20%と硝酸10%の混酸(65°C)5分、超音波付与	6.1	5.2	7.3
35	AlN	ベタCu板	ペースト(合金)全面	Al/Cu/Zr 72/28/5	11.0	フッ酸(80°C, 15%)3分→水洗中、超音波付与	7.1	6.4	7.9
36	AlN	ベタCu板	ペースト(合金)全面	Al/Cu/Zr 72/28/20	8.0	フッ酸(80°C, 15%)6分→水洗中、超音波付与	8.3	7.3	9.5
37	AlN	ベタNi板	ペースト(合金)全面	Ni/Ti 60/40	7.0	NaOH(45°C, 20%)5分間	6.1	5.3	7.2
38	Al ₂ O ₃	ベタNi板	ペースト(混合物)接合パターン	Ni/TiH ₂ 60/40	8.0	KOH(50°C, 15%)5分	6.0	5.1	6.8
39	Si ₃ N ₄	ベタNi合金板	ペースト(混合物)接合パターン	Ni/TiH ₂ 60/40	8.0	KOH(50°C, 10%)10分	5.8	5.0	6.5
40	AlN	ベタCu板	合金箔全面	Ag/Cu/Zr 72/28/5	10 μm	フッ酸(80°C, 10%)4分→水洗中、超音波付与	7.3	6.8	8.0
41	AlN	ベタCu板	合金箔全面	Ag/Cu/Zr 72/28/10	10 μm	フッ酸(80°C, 10%)6分→水洗中、超音波付与	8.0	7.5	8.6
42	AlN	ベタCu板	合金箔全面	Ag/Cu/Zr 72/28/30	9 μm	フッ酸(80°C, 10%)7分→水洗中、超音波付与	7.6	6.9	8.2
43	AlN	ブッシュパックCu板	合金箔接合パターン	Ag/Cu/Ti 72/28/15	9 μm	フッ酸(70°C, 10%)30分	7.1	6.5	8.0

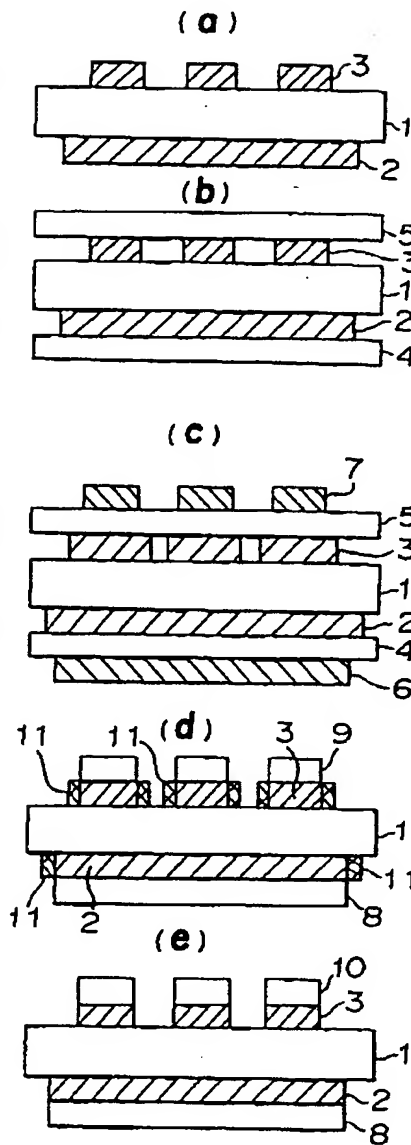
実施例	セラミックス基板種	金属板	接合用ろう材			薬液処理	ピール強度 (1枚、1点計5点 kg/cm)		
			ろう材形態と配置	ろう材種及び組成 (重量部)	ペースト塗布量 (mg/cm ²)		平均	最小	最大
44	Al ₂ O ₃	ブッシュパックCu板	合金箔接合パターン	Ag/Cu/Ti 72/28/5	9 μm	フッ酸(70℃, 10%)10分	9.0	7.7	10.2
45	AlN	ベタCu合金板	合金箔接合パターン	Cu/Ti 95/5	15 μm	NaOH(45℃, 20%)5分間	5.9	6.5	5.0
46	AlN	ベタNi合金板	合金箔接合パターン	Ni/Ti 60/40	9 μm	王水(55℃, 30%)3分間	5.8	6.3	5.2
47	AlN	ベタCu板	Ag/Cu合金箔とZr箔の積層、全面	Ag/Cu/Zr —	Ag/Cu: 11 μm, Zr: 2 μm,	フッ酸(80℃, 10%)5分、超音波付与	8.1	7.6	8.5
48	AlN	ベタCu板	Ag/Cu合金箔とZr箔の積層、全面	Ag/Cu/Zr —	Ag/Cu: 7 μm, Zr: 4 μm,	フッ酸(80℃, 10%)7分、超音波付与	7.7	7.1	8.8
49	AlN	ハーフエッチCu板	Ag/Cu合金箔とTi箔の積層、接合パターン	Ag/Cu/Ti —	Ag/Cu: 6 μm, Ti: 2 μm,	フッ酸(15%)と塩酸(20%)の混酸(70℃)、30分	7.0	6.6	7.9
50	Al ₂ O ₃	ハーフエッチCu板	Ag/Cu合金箔とTi箔の積層、接合パターン	Ag/Cu/Ti —	Ag/Cu: 6 μm, Ti: 2 μm,	フッ酸(15%)と塩酸(20%)の混酸(70℃)、5分	9.0	7.7	10.0

* いずれの実施例においてもパターン間にろう材成分の残留は認められなかった。

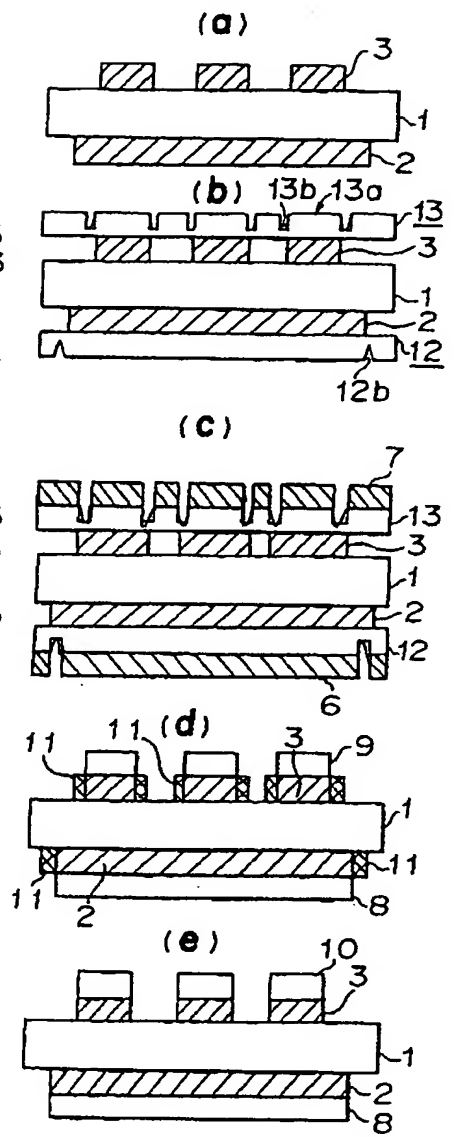
【第 1 図】



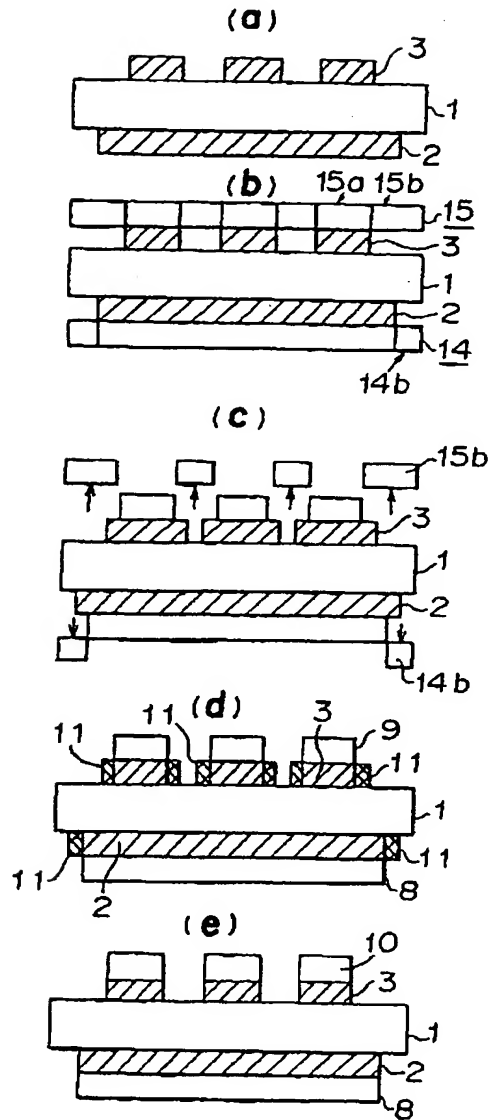
【第 2 図】



【第 3 図】



【第 4 図】



フロントページの続き

- (72) 発明者 加藤 和男
東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気
化学工業株式会社 総合研究所内
- (72) 発明者 宮井 明
東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気
化学工業株式会社 総合研究所内
- (72) 発明者 蛭田 和幸
東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気
化学工業株式会社 総合研究所内

(56) 参考文献 特開 昭 57-50490 (J P, A)

特開 昭61-121489 (J P, A)
特開 昭64-54798 (J P, A)
特開 昭60-195068 (J P, A)
特開 昭60-177635 (J P, A)
特開 昭64-42370 (J P, A)
特開 昭59-83984 (J P, A)
特開 昭63-169348 (J P, A)
特開 昭60-108376 (J P, A)
特開 昭62-168694 (J P, A)
特開 昭63-239166 (J P, A)
特開 昭60-33269 (J P, A)
特開 昭60-166275 (J P, A)
特開 昭62-104696 (J P, A)
特開 昭63-248780 (J P, A)
特開 昭64-24078 (J P, A)
特開 昭62-167264 (J P, A)
特開 昭58-168293 (J P, A)
特開 昭62-264689 (J P, A)
特開 昭54-103568 (J P, A)
特開 昭61-82493 (J P, A)